

**DISCOLORATION PREVENTIVE MATERIAL FOR METALS**

Patent Number: JP8224434  
Publication date: 1996-09-03  
Inventor(s): INADA KAZUhide; GO MINJI  
Applicant(s): FUJIKOO:KK  
Requested Patent: ☐ JP8224434  
Application Number: JP19950194192 19950705  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D53/38; B01D53/81; A41G1/00; D04H1/42  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To prevent cloudiness or discoloration of noble metals or the like by adsorbing harmful gases of sulfur based compounds such as mercaptans, hydrogen sulfide or gaseous SO<sub>2</sub>.

**CONSTITUTION:** The discoloration preventive material for metals is composed mainly of wool or waste wool and has a thiol copper complex in the cell membrane composite body of the wool fiber. And the harmful gases of the sulfur-based compounds are adsorbed by containing 10-400wt.% water in the discoloration preventive material. The discoloration preventive material is arranged in the vicinity of the metals as an ornament or the belongings.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-224434

(43) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	53/38		B 0 1 D 53/34	1 1 6 A
	53/81		A 4 1 G 1/00	Z
A 4 1 G	1/00		D 0 4 H 1/42	P
D 0 4 H	1/42			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-194192  
出願変更の表示 実願平7-2131の変更  
(22) 出願日 平成7年(1995)2月22日

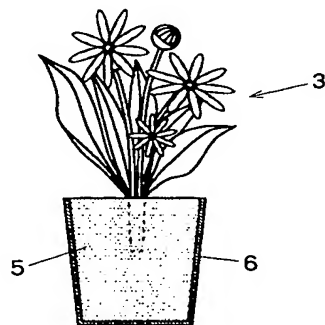
(71) 出願人 000136413  
株式会社フジコー  
兵庫県伊丹市行基町1丁目5番地  
(72) 発明者 稲田 一英  
兵庫県伊丹市行基町2丁目22番地  
(72) 発明者 呉 ▲民▼児  
大阪市生野区新今里7-15-13  
(74) 代理人 弁理士 神崎 彰夫

(54) 【発明の名称】 金属類の変色防止材

(57) 【要約】

【目的】 貴金属などの表面を曇らせたり変色させるメルカプタン類、硫化水素、亜硫酸ガスなどの硫黄系化合物の有害気体を吸着し、貴金属などの曇りや変色を防止する。

【構成】 主として羊毛又は廃羊毛からなり、羊毛繊維の細胞膜複合体内にチオール銅錯体を有するとともに、約10～400重量%の水を含有すると硫黄系化合物の有害気体を吸着し、ケース内の置物や付属物として金属類に近接配置する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として羊毛又は廃羊毛からなり、羊毛繊維の細胞膜複合体内にチオール銅錯体を有するとともに、約10～400重量%の水を含有すると硫黄系化合物の有害気体を吸着し、ケース内の置物や付属物として金属類に近接配置することにより、貴金属などの曇りや変色を防ぐ金属類の変色防止材。

【請求項2】 チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維のカードウェブのラップを用い、このラップを造花の鉢に充填してショーケース内の置物として配置し、その鉢に水を補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮させる金属類の変色防止用造花。

【請求項3】 チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維のカードウェブ間に綿、吸水性繊維又は吸水性ポリマを挟んで積層し、この積層材で造花の一部を作製するか又は該造花の鉢に充填してショーケース内の置物として配置し、造花に水をスプレーするか又はその鉢に水を補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮させる金属類の変色防止用造花。

【請求項4】 チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維と吸水性繊維とを混綿したカードウェブの絡合によって成形したフェルト材を用い、このフェルト材で造花の一部を作製するか又は該造花の鉢に充填してショーケース内の置物として配置し、造花に水をスプレーするか又はその鉢に水を補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮させる金属類の変色防止用造花。

【請求項5】 チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛の繊維と吸水性繊維とを混綿したカードウェブの絡合によって成形したフェルト材を用い、このフェルト材を金属食器ケース又はショーケースを内張りし、空気中の水分を吸湿することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮させる金属類の変色防止用ケース。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、貴金属などの表面を曇らせたり変色させるメルカプタン類、硫化水素、亜硫酸ガスなどの硫黄系化合物の有害気体を吸着する変色防止材に関し、貴金属のショーケースに入れる造花のような置物や内張り又は金属食器類のケースなどとして利用できる変色防止材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 メルカプタン類、硫化水素、亜硫酸ガスなどの硫黄系化合物を含む気体は、還元性であるために貴金属に接触するとその表面を変色したり曇りを与え、銀の表面を黒変してしまう。高価な金属類の長期保存にとって有害な硫黄系化合物を含む気体を除去するには、従来、活性炭、珪藻土、活性アルミナのような吸着性物質を使用している。

【0003】 しかしながら、前記の吸着性物質は、貴金属のショーケースの中に入れられ、一般に汎用されて

いる割には硫黄系化合物を含む気体を除去する効果が長続しない。吸着性物質による有害気体の除去効果を維持させるためには、多量の吸着性物質の頻繁な交換や再生が必要となる。これらの吸着性物質は、大半の場合において乾燥状態で使用している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記の吸着性物質による有害気体の除去効果がそれほど高くない要因として考えられるのは、通常、気体が固体に吸着される度合いは非常に少ないという事実である。この事実から、代表的な有害気体である硫化水素、メルカプタン類、亜硫酸ガスなどは、固体に吸着させるよりも水に溶解して除去するのが自然であるけれども、現実にはこれらを水に溶解して除去する方法は殆ど存在しない。

【0005】 本発明者らは、硫黄系化合物を含む気体による金属類の変色に関する問題点を種々検討した結果、硫化水素、メルカプタン類、亜硫酸ガスなどの有害気体を水に溶解して除去することを提案するものである。したがって、本発明は、吸湿性繊維として比較的安価な羊毛又は廃羊毛を用い、硫黄系化合物を含む有害気体を羊毛繊維中の銅錯体で選択的に酸化分解して除去する変色防止材を提供することを目的としている。本発明の他の目的は、銅錯体処理した羊毛又は廃羊毛を少なくとも一部有するラップ、積層材又はフェルト材を利用した金属類の変色防止用造花又はケースを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために、本発明に係る変色防止材1（図1）は、主成分が羊毛又は廃羊毛であって、廃羊毛とは、各種の羊毛製品を製造する際に生じる裁断屑や不良品などを意味し、廃棄処分された使用済みの羊毛製品も包含する。羊毛又は廃羊毛として洗い上げ羊毛でもよいが、未染色の廃羊毛の方が好ましい。羊毛又は廃羊毛の繊維2は、内部表面積がきわめて大きくて含水量が高い。

【0007】 本発明の変色防止材1は、水中への浸漬やスプレーによって約10～400重量%の水を含有できる。変色防止材1における羊毛繊維2は、含水によって構成アミノ酸残基の内でカルボキシル基、アミノ基、水酸基を解離し、これらの基が硫黄系化合物を含む有害気体と反応する。しかしながら、含水しただけの羊毛繊維は、強いイオン性を有しないメチルメルカプタン、エチルメルカプタンなどのメルカプタン類を殆ど吸着しないため、羊毛繊維の細胞膜複合体内にチオール銅錯体を生成させる。

【0008】 変色防止材1は、金属類の曇りや変色を防止するために、貴金属などのケース内の置物や付属物として金属類に近接配置すればよい。本発明の実施態様として、チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維は、カーディングによってカードウェブにでき、該ウェブの

## 3

ラップをそのまま使用したり、このウェブ間に綿、吸水性繊維又は吸水性ポリマを挟んで積層してもよい。また、チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛の繊維と吸水性繊維とを混綿し、カーディングによってカードウェブとしてから、縮充又はニードリングなどの絡合によってフェルトを成形してもよい。

【0009】 例えば、図2に示す変色防止用造花3では、チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維のラップ5を用い、ラップ5を鉢6に充填している。変色防止用造花として、前記のカードウェブ間に綿又は吸水性ポリマを挟んで積層し、この積層材を造花の一部又は鉢の充填物として使用してもよい。図3に示す変色防止用造花7では、チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維を吸水性繊維と混綿したフェルト材を用い、該フェルト材を造花の一部又は鉢の充填物として使用している。このフェルト材は、図4に示すように金属類の変色防止用ケース8の内張り材10としても使用できる。

## 【0010】

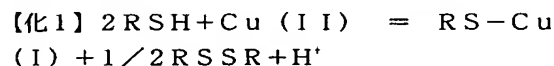
【作用】本発明の変色防止材1について、羊毛繊維2には化学組織的にシスチン残基(-SS-)が約 $2 \times 10^{-4}$ モル/gウール、及びシステイン残基(-SH)が約 $1 \times 10^{-6}$ モル/gウール含まれている。羊毛繊維2において、-SS-を還元すると-SHとなり、該-SHを酸化すると再び-SS-に戻ることににより、一般に羊毛はSS/SHの交換反応を行う性質がある。

【0011】 羊毛をチオール化合物の水溶液で処理すれば、羊毛繊維2の細胞膜複合体内のシスチン残基(-SS-)を還元し、システイン残基(-SH)を発生させる。また、羊毛繊維2の皮質細胞内のW-SS-W(Wはウールを示す)は、チオール化合物との処理によってW-SHに還元され、皮質細胞内にW-SHが増加する。

【0012】 羊毛繊維2を銅塩化合物で処理すると、細胞膜複合体が親水性であって水路としての作用を有することにより、主として細胞膜複合体内にチオール銅錯体及びCu-S-W錯体を形成する。また、皮質細胞内では、チオール化合物との反応で増加したW-SHは、チオール銅錯体との接触を経た空気酸化によって自然にW-SS-Wに戻っていく。

【0013】 変色防止材1が、例えば、代表的な有害気体であるメルカプタン類(R-SH)と接触すると、吸着化過程において、下記の化1に示すように、R-SHは水素イオンと電子とを放出してR-SS-Rとなる。同時に、羊毛繊維の細胞膜複合体内のCu(II)は、電子を受け取ってCu(I)に還元され、ここでのCu(II)と-SH基との反応は定量的である。

## 【0014】

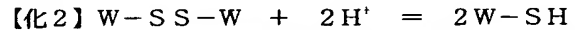


【0015】 逆に、皮質細胞内のW-SS-Wは、化

## 4

1で発生したCu(I)とH<sup>+</sup>によってW-SHに還元され、下記の化2のように皮質細胞内でW-SHが増加する。このように、系内の酸化・還元電位を平衡状態に保ち、この反応系を維持するには、チオール銅錯体の銅をイオン化させるための水分が羊毛に必要である。

## 【0016】



【0017】 細胞膜複合体内での吸着化過程で発生したCu(I)は、過酸化水素による後処理及び空気中の酸素によって酸化され、Cu(II)に戻る。同時に、皮質細胞内で増加したW-SHも、酸化によって自然にW-SS-Wに戻る。細胞膜複合体におけるチオール銅錯体の銅は、前記のように触媒的に作用するために使用量はきわめて微量である。したがって、この平衡系は半永久的に継続し、変色防止材1を繰り返し使用することが可能となる。

## 【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例に基づいて説明する。  
実施例1

0.1モル/lのチオグリコール酸アンモニウム水溶液1リットルを酢酸でpH4.0に調整し、この水溶液中に羊毛40gを室温で30分間浸漬して遠心分離機で脱水する。次に、0.01モル/lの硫酸第二銅水溶液1リットルを前記のチオグリコール酸アンモニウム水溶液1リットルに添加する。この溶液中へ、チオール処理した前記の羊毛をさらに室温で30分間浸漬し、遠心分離機で脱水した後に80℃で乾燥する。

【0019】 チオール銅錯体化した羊毛は、わずかに青色に着色する。この銅錯体化した羊毛を公知のカード機に掛けてカードウェブのラップ5(図2)とする。図2に示すように、ラップ5を適当にまとめて造花3の素焼鉢6に充填すると、変色防止用造花3を得る。造花3は、水を素焼鉢6に補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮し、貴金属のショーケース内の置物として配置できる。

【0020】 変色防止試験のために、造花3の素焼鉢6に充填したラップ5から1gを取り出し、これに水1gを含浸させてフラスコに入れる。このフラスコに0.1mlのメチルメルカプタンを加え、常温で20分間放置した後に開栓すると、メチルメルカプタンは完全に消失する。また、メチルメルカプタンの代りに亜硫酸ガスを用いても同様である。

## 【0021】 実施例2

0.1モル/lのチオグリコール酸アンモニウム水溶液1リットルを酢酸でpH4.0に調整し、この水溶液に0.01モル/lの硫酸第二銅水溶液1リットルを添加する。この混合水溶液中へ、羊毛40gを室温で30分間浸漬し、遠心分離機で脱水した後に80℃で乾燥する。

【0022】 チオール銅錯体化した羊毛は、わずかに

青色に着色する。この銅錯体化した羊毛を公知のカード機に掛けてカードウェブのラップ5とする。実施例1と同様に、ラップ5を適当にまとめて造花3の素焼鉢6に充填すると、変色防止用造花3を得る。造花3は、水を素焼鉢6に補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮し、貴金属のショーケース内の置物として配置できる。

【0023】 造花3の鉢6に充填したラップから1gを取り出し、これに水1gを含浸させてフラスコに入れる。このフラスコに0.1mlのメチルメルカプタンを加え、常温で20分間放置した後に開栓すると、実施例1と同様にメチルメルカプタン及び亜硫酸ガスをを用いても、実施例1と同様の効果を得る。

#### 【0024】実施例3

実施例1で銅錯体化した羊毛を公知のカード機に掛けてカードウェブとする。この2層のウェブ間に適宜の吸水性繊維や吸水性ポリマを挟んで厚さ5mm、目付500g/m<sup>2</sup>に積層する。この積層材は、適宜に含水させれば羊毛繊維の吸着機能を発揮し、変色防止材として有効である。

【0025】 前記の積層材は、適当に重合して実施例1と同様に造花の素焼鉢に充填すると、該鉢への水の補給によって実施例1と同様の変色防止用造花を得る。また、この積層材は、適当に裁断して縫製すれば造花用の鉢や蕾みなどに成形することも可能であり、この場合には水をスプレーするか又はその鉢に水を補給すればよい。

#### 【0026】実施例4

実施例1又は実施例2で銅錯体化した羊毛を用い、該羊毛80重量%と、吸水性アクリル繊維（商品名：ランシール、東洋紡績製）20重量%とを公知のカード機に掛けてカードウェブとする。このウェブを積層し、縮充による絡合によって厚さ2mm、目付160g/m<sup>2</sup>のフェルト材を得る。このフェルト材は、適宜に含水させれば羊毛繊維の吸着機能を発揮し、変色防止材として有効である。

【0027】 前記のフェルト材は、適当に重合して実施例1と同様に造花の素焼鉢に充填すると、該鉢への水の補給によって実施例1と同様に変色防止用造花を得る。

#### 【0028】実施例5

実施例1又は実施例2で銅錯体化した羊毛を用い、実施例4と同様に加工してフェルト材を得、該フェルト材はモスグリーン色である。このフェルト材は、適宜に含水させれば羊毛繊維の吸着機能を発揮し、変色防止材として有効である。

【0029】 図3に示すように、着色したフェルト材を裁断して造花7の葉9の一部を作製する。造花7に水をスプレーするか又はその鉢に水を補給することによって羊毛繊維の吸着機能を発揮し、貴金属のショーケース

内の置物として配置できる。

#### 【0030】実施例6

実施例1又は実施例2で銅錯体化した羊毛を用い、実施例4と同様に加工してフェルト材を得、該フェルト材はモスグリーン色である。このフェルト材は、適宜に含水させれば羊毛繊維の吸着機能を発揮し、変色防止材として有効である。

【0031】 前記のフェルト材は、図4に示すように金属類の変色防止用ケース8の内張り材10として使用する。図4が銀食器のケースであれば、空気中の水分を吸湿することにより、該ケースに収納する銀食器の黒変を防止できる。また、貴金属のショーケースの内張り材としても、貴金属の曇りや変色を防止できる。

#### 【0032】実施例7

実施例1と同様に羊毛を銅錯体化する際に、添加する硫酸第二銅水溶液の濃度を0.01モル、0.001モル、0.0001モル、0.00001モル/1に変更し、それぞれ変色防止材を製造する。得た変色防止材は、実施例1～6と同様に加工して使用できる。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明の変色防止材は、水分を適宜に補給して羊毛繊維中の銅錯体の銅をイオン化させると、これがメルカプタン類、硫化水素、亜硫酸ガスのような硫黄系化合物を含む気体と反応して吸着し、これらの有害気体が貴金属の表面を変色したり曇りを与え、銀の表面を黒変することを防止する。この吸着反応は、硫黄系化合物の有害気体、羊毛繊維の細胞膜複合体及び皮質細胞における酸化還元電位の順位に応じて進行する。硫黄系化合物の有害気体は、溶解しやすい水中において酸化されるので、これらを効率的に除去することができる。

【0034】 硫黄系化合物の有害気体などの吸着化過程において、羊毛繊維内における銅イオンは、Cu(I)からCu(II)に還元されるけれども、このCu(II)は、過酸化水素による後処理及び空気中の酸素やオゾンなどによって再び酸化されてCu(II)に戻る。したがって、本発明の変色防止材は、羊毛がSS/SHの交換反応を行う性質があることを巧みに利用して繰り返し使用することが可能である。

【0035】 本発明の変色防止材は、チオール銅錯体化した羊毛又は廃羊毛繊維のカードウェブからなるラップをそのまま用いたり、該ウェブ間に吸水性繊維又は吸水性ポリマを挟んで積層したり、縮充又はニードリングなどの絡合によってフェルトを成形できる。この変色防止材は、貴金属のショーケース内の置物や付属物として、具体的には造花又は内張り材などとして金属類に近接配置する。この変色防止材は、比較的安価な羊毛又は廃羊毛を原料とし、しかも繰り返し使用が可能であるから経済的である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る変色防止材を例示する拡大部分

7

8

断面図である。

【図 2】 本発明の変色防止用造花を示す部分断面図である。

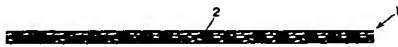
【図 3】 変色防止用造花の他の例を示す概略側面図である。

【図 4】 本発明の変色防止用ケースを示す概略斜視図である。

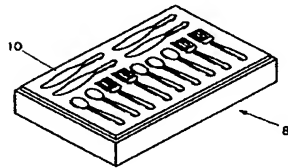
【符号の説明】

- 1 変色防止材
- 2 羊毛又は廃羊毛繊維
- 3 変色防止用造花
- 5 ラップ
- 6 素焼鉢
- 8 変色防止用ケース
- 10 内張り材

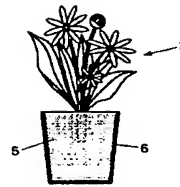
【図 1】



【図 4】



【図 2】



【図 3】

